

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

SUBSTRATE FOR GROWING GALLIUM NITRIDE COMPOUND-SEMICONDUCTOR DEVICE AND LIGHT EMITTING DIODE

Patent Number: ☐ US5122845
Publication date: 1992-06-16
Inventor(s): AKASAKI ISAMU (JP); AMANO HIROSHI (JP); KATO HISAKI (JP); HIRAMATSU KAZUMASA (JP); MANABE KATSUhide (JP)
Applicant(s): TOYODA GOSEI KK (JP); NAGOYA UNIVERSITY AND RESEARCH (JP)
Requested Patent: ☐ JP2229476
Application Number: US19900484213 19900226
Priority Number(s): JP19890050458 19890301
IPC Classification: H01L33/00
EC Classification: C30B25/02, H01L21/20B4, H01L33/00C2, H01L33/00G3B2, H01L33/00C4D3C
Equivalents: ☐ DE4006449, JP3026087B2

Abstract

A substrate for producing a gallium nitride compound-semiconductor ($\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$; $X=0$ inclusive) device in vapor phase on a sapphire substrate using gaseous organometallic compound, and a also blue light emitting diode produced by using the substrate. The buffer layer comprising aluminium nitride (AlN) and having a crystal structure where microcrystal or polycrystal is mixed in amorphous state, is formed on the sapphire substrate. The buffer layer is formed at a growth temperature of 380 DEG to 800 DEG C. to have a thickness of 100 to 500 ANGSTROM . Further, on the buffer layer is formed the layer of gallium nitride compound-semiconductor ($\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$; $X=0$ inclusive). The layer of gallium nitride compound-semiconductor ($\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$; $X=0$ inclusive) comprising at least two layers having different conductive types and being sequentially layered on the buffer layer, functions as a light emitting layer. The existence of the buffer layer having the aforementioned structure greatly contributes on the improved high-quality single crystal of the gallium nitride compound-semiconductor. On the other hand, the blue light emitting property is also improved due to the increase of the quality.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-229476

⑬ Int. Cl.⁴

H 01 L 33/00
21/205
21/86

識別記号

A

庁内整理番号

7733-5F
7739-5F
7739-5F

⑭ 公開 平成2年(1990)9月12日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全9頁)

⑮ 発明の名称 窒化ガリウム系化合物半導体の気相成長方法及び発光素子

⑯ 特 願 平1-50458

⑰ 出 願 平1(1989)3月1日

⑱ 発 明 者	真 部 勝 英	愛知県西春日井郡春日村大字落合字長畑1番地 豊田合成株式会社内
⑲ 発 明 者	加 藤 久 喜	愛知県西春日井郡春日村大字落合字長畑1番地 豊田合成株式会社内
⑳ 発 明 者	赤 崎 勇	愛知県名古屋市千種区不老町(番地なし) 名古屋大学内
㉑ 発 明 者	平 松 和 政	愛知県名古屋市千種区不老町(番地なし) 名古屋大学内
㉒ 発 明 者	天 野 浩	愛知県名古屋市千種区不老町(番地なし) 名古屋大学内
㉓ 出 願 人	豊田合成株式会社	愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1番地
㉔ 出 願 人	名古屋大学長	愛知県名古屋市千種区不老町(番地なし)
㉕ 出 願 人	新技術開発事業団	東京都千代田区永田町2丁目5番2号
㉖ 代 理 人	弁理士 藤 谷 修	

明 細 書

1. 発明の名称

窒化ガリウム系化合物半導体の気相成長方法及び発光素子

2. 特許請求の範囲

(1) 有機金属化合物ガスを用いてサファイア基板上に窒化ガリウム系化合物半導体薄膜(AI、Ga、N: I=0を含む)を気相成長させる方法において、

サファイア基板上に、成長温度400～900℃で膜厚100～500Åに成長され、結晶構造を無定形結晶中に微結晶又は多結晶又は存在したウルツァイト構造とする窒化ガリウム系化合物半導体から成るバッファ層を設け、

前記バッファ層上に窒化ガリウム系化合物半導体(AI、Ga、N: I=0を含む)を成長させることを特徴とする窒化ガリウム系化合物半導体の気相成長方法。

(2) サファイア基板と、発光層としての窒化ガリウム系化合物半導体薄膜(AI、Ga、

N: I=0を含む)を有する発光素子において、

前記サファイア基板上に、成長温度400～900℃で膜厚100～500Åに成長され、結晶構造を無定形結晶中に微結晶又は多結晶又は存在したウルツァイト構造とする窒化アルミニウム(AlN)から成るバッファ層を設け、

前記バッファ層上に窒化ガリウム系化合物半導体(AI、Ga、N: I=0を含む)を成長させることを特徴とする発光素子。

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明は窒化ガリウム系化合物半導体の製法及び発光素子の構造に関する。

【従来技術】

従来、有機金属化合物気相成長法(以下「MOVPE」と記す)を用いて、窒化ガリウム系化合物半導体(AI、Ga、N: I=0を含む)薄膜をサファイア基板上に気相成長させることや、その窒化ガリウム系化合物半導体薄膜を発光層とする発光素子が研究されている。

窒化ガリウム系化合物半導体の単結晶ウェハーが容易に得られないことから、窒化ガリウム系化合物半導体をそれと格子定数の近いサファイア基板上にエピタキシャル成長させることが行われている。

【発明が解決しようとする課題】

ところが、サファイアと発光層としての窒化ガリウム系化合物半導体との格子不整合や、ガリウムと窒素の蒸気圧が大きく異なるため、良質な窒化ガリウム系化合物半導体結晶が得られないという問題があり、このため、青色発光の発光効率の高い発光素子が得られなかった。

したがって、本発明は、上記の問題を解決するために成されたものであり、その目的とするところは、サファイア基板上に成長させる窒化ガリウム系化合物半導体の結晶性を向上させると共に発光効率の高い青色の発光素子を提供することである。

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するための第1発明の構成は、

図とする。

【作用及び効果】

サファイア基板上に、成長温度400～900℃で膜厚100～500Åに成長され、結晶構造を無定形結晶中に微結晶又は多結晶又は存在したウルツァイト構造とする窒化アルミニウム(AlN)から成るバッファ層を設けたため、そのバッファ層上に成長する窒化ガリウム系化合物半導体の結晶性が良くなった。又、本発明の発光素子は、同様な構成のバッファ層を設けたため、青色発光特性が改善された。

【実施例】

以下、本発明を具体的な実施例に基づいて説明する。

第1図は本発明を実施するための気相成長装置の構成を示した断面図である。

石英管10はその左端でリング15でシールされてフランジ14に接続し、絶縁材38と固定具39を用い、ボルト48、47とナット48、49等により数箇所にてフランジ14に固定され

有機金属化合物ガスを用いてサファイア基板上に窒化ガリウム系化合物半導体膜(Al, Ga, ..., N: I=0を含む)を気相成長させる方法において、サファイア基板上に、成長温度400～900℃で膜厚100～500Åに成長され、結晶構造を無定形結晶中に微結晶又は多結晶又は存在したウルツァイト構造とする窒化アルミニウム(AlN)から成るバッファ層を設け、そのバッファ層上に窒化ガリウム系化合物半導体(Al, Ga, ..., N: I=0を含む)を成長させることを特徴とする。

又、第2発明の構成は、サファイア基板と、発光層としての窒化ガリウム系化合物半導体膜(Al, Ga, ..., N: I=0を含む)を有する発光素子において、前記サファイア基板上に、成長温度400～900℃で膜厚100～500Åに成長され、結晶構造を無定形結晶中に微結晶又は多結晶又は存在したウルツァイト構造とする窒化アルミニウム(AlN)から成るバッファ層を設け、前記バッファ層上に窒化ガリウム系化合物半導体(Al, Ga, ..., N: I=0を含む)を成長させることを特

でいる。又、石英管10の右端はリング40でシールされてフランジ27に螺子締固定具41、42により固定されている。

石英管10で囲われた内室11には、反応ガスを導くライナー管12が配設されている。そのライナー管12の一端13はフランジ14に固定された保持プレート17で保持され、その他端16の底部18は保持部19で石英管10に保持されている。

石英管10のX軸方向に垂直なライナー管12の断面は、第2図～第5図に示すように、X軸方向での位置によって異なる。即ち、反応ガスはX軸方向に流れるが、ガス流の上流側では円形であり、下流側(X軸正方向)に進むに従って、断面に垂直な方向(Y軸方向)を長軸とし、長軸方向に拡大され、短軸方向に縮小された楕円形状となり、テーパー20を設けるやや上流側のA位置では上下方向(Z軸)方向に薄くY軸方向に長い楕円形状となっている。A位置におけるIV-VI矢視方向断面図における開口部のY軸方向の長

さは 7.0cm であり、Z 軸方向の長さは 1.2cm である。

ライナー管 12 の下流側には、サセプタ 20 を設置する X 軸に垂直な断面形状が長方形の試料設置室 21 が一体的に連設されている。その試料設置室 21 の底部 22 にサセプタ 20 が設置される。そのサセプタ 20 は X 軸に垂直な断面は長方形であるが、その上面 23 は X 軸に対して緩やかに Z 軸正方向に傾斜している。そのサセプタ 20 の上面 23 に試料、即ち、長方形のナファイア基板 50 が設置されるが、そのナファイア基板 50 とそれに面するライナー管 12 の上部管壁 24 との間隙は、上流側で 12mm、下流側で 4mm である。

サセプタ 20 には操作端 26 が接続されており、フランジ 27 を取り外してその操作端 26 により、ナファイア基板 50 を設置したサセプタ 20 を試料設置室 21 へ設置したり、結晶成長の終わった時に、試料設置室 21 からサセプタ 20 を取り出せるようになっている。

又、ライナー管 12 の上流側には、第 1 ガス管

又、石英管 10 の外周部には冷却水を循環させる冷却管 33 が形成され、その外周部には高周波電界を印加するための高周波コイル 34 が配設されている。

又、ライナー管 12 はフランジ 14 を介して外部管 35 と接続されており、その外部管 35 からはキャリアガスが導入されるようになっている。

又、試料設置室 21 には、側方から導入管 36 がフランジ 14 を通過して外部から伸びており、その導入管 36 内に試料の温度を測定する熱電対 43 とその導線 44、45 が配設されており、試料温度を外部から測定できるように構成されている。

このような装置構成により、第 1 ガス管 28 で導かれた NH₃ と TMG と TMA と H₂ との混合ガスと、第 2 ガス管 29 で導かれた DEZ と H₂ との混合ガスがそれらの管の出口付近で混合され、その混合反応ガスはライナー管 12 により試料設置室 21 へ導かれ、ナファイア基板 50 とライナー管 12 の上部管壁 24 との間で形成された間隙

28 が開口し、第 2 ガス管 29 は端部で封止されて第 1 ガス管 28 を覆っている。そして、それらの両管 28、29 は同軸状に 2 重管構造をしている。第 1 ガス管 28 の第 2 ガス管 29 から突出した部分と第 2 ガス管 29 の側周部には、多数の穴 30 が開けられており、第 1 ガス管 28 と第 2 ガス管 29 により導入された反応ガスは、それぞれ、多数の穴 30 を介してライナー管 12 の内部に放出される。そして、そのライナー管 12 の内部で、両反応ガスは初めて混合される。

その第 1 ガス管 28 は第 1 マニホールド 31 に接続され、第 2 ガス管 29 は第 2 マニホールド 32 に接続されている。そして、第 1 マニホールド 31 には NH₃ の供給系統 H とキャリアガスの供給系統 I とトリメチルガリウム（以下「TMG」と記す）の供給系統 J とトリメチルアルミニウム（以下「TMA」と記す）の供給系統 K とが接続され、第 2 マニホールド 32 にはキャリアガスの供給系統 L とジエチル亜鉛（以下「DEZ」と記す）の供給系統 M とが接続されている。

を通過する。この時、ナファイア基板 50 上の反応ガスの流れが均一となり、場所依存性の少ない良質な結晶が成長する。

N 型の Al、Ga、N 薄膜を形成する場合には、第 1 ガス管 28 だけから混合ガスを流出させれば良く、I 型の Al、Ga、N 薄膜を形成する場合には、第 1 ガス管 28 と第 2 ガス管 29 とからそれぞれの混合ガスを流出させれば良い。I 型の Al、Ga、N 薄膜を形成する場合には、ドーパントガスである DEZ は第 1 ガス管 28 から流出する反応ガスとナファイア基板 50 の近辺のライナー管 12 の内部で初めて混合されることになる。そして、DEZ はナファイア基板 50 に吹き付けられ熱分解し、ドーパント元素は成長する Al、Ga、N にドーピングされて、I 型の Al、Ga、N が得られる。この場合、第 1 ガス管 28 と第 2 ガス管 29 とで分離して、反応ガスとドーパントガスがナファイア基板 50 の付近まで導かれるので、良好なドーピングが行われる。次に本装置を用いて、ナファイア基板 50 上に

次のようにして結晶成長をおこなった。

まず、有機洗浄及び熱処理により洗浄した(0001)面を主面とする単結晶のサファイア基板50をマセブタ20に装着する。次に、H₂を0.3ℓ/分で、第1ガス管28及び第2ガス管29及び外部管35を介してライナー管12に流しながら、温度1100℃でサファイア基板50を気相エッチングした。次に温度を650℃まで低下させて、第1ガス管28からH₂を3ℓ/分、NH₃を2ℓ/分、15℃のTMAを50cc/分で2分間供給した。

この成長工程で、第8図に示すように、A&Nのパッファ層51が約300Åの厚さに形成された。このパッファ層のRR880値を測定した。その結果を第7図に示す。第7図のRR880値から、結晶構造は単結晶、即ち、アモルファス、微結晶、多結晶となっていることが理解される。

又、上記装置を用いて他のサファイア基板上に成長温度650℃で膜厚を50～1000Å範囲で変化させて、各種のA&Nのパッファ層を形成した。そ

の時の表面のRR880値を測定した。その結果を第8図(a),(b)に示す。膜厚が100Å以下だと単結晶性が強く、膜厚が500Å以上だと多結晶性が強くなっている。又、A&Nのパッファ層の膜厚が50～1000Å範囲の上記の各種の試料において、試料温度を970℃に保持し、第1ガス管28からH₂を2.5ℓ/分、NH₃を1.5ℓ/分、15℃のTMAを100cc/分で60分間供給し、第9図に示すように、膜厚約7μmのN型のGa_{0.5}Nから成るN層52をそれぞれ形成した。そして、このN層52のSEM像及びRR880値を測定した。その結果を第10図(a),(b)、第11図(a),(b)に示す。SEM像の倍率は4100倍である。パッファ層51の膜厚が100Å以下だとN層52はピットの発生した状態となり、パッファ層51の膜厚が500Å以上においてもN層52は100Å以下と同じ状態となる。従って、結晶性の良いN層を得るには、A&Nのパッファ層51の膜厚は100～500Åの範囲が望ましい。

又、他の試料として、サファイア基板上に、

厚300ÅのA&Nのパッファ層を成長温度を300～1200℃の範囲で変化させて、各種成長させた。そして、同様にA&Nのパッファ層のRR880値を測定した。その結果を第12図(a),(b)に示す。このことから、成長温度が300℃以下であるとA&Nパッファ層の所望の膜厚が得られず、成長温度が900℃以上となるとA&Nの結晶化が進んでしまい所望の膜厚が得られないことが分る。

更に、上記の膜厚300ÅのA&Nのパッファ層を成長温度300～1200℃の範囲で成長させた各種試料に対し、さらにA&Nのパッファ層上に、上記と同一条件で、膜厚約7μmのN型のGa_{0.5}Nから成るN層を成長させた。そして、このN層のSEM像及びRR880値を測定した。その結果を第13図(a),(b)、第14図(a),(b)に示す。SEM像の倍率は3700倍である。A&Nのパッファ層の成長温度を400℃より低くすると、N型のGa_{0.5}Nから成るN層はピットが発生した結晶となり、A&Nのパッファ層の成長温度を900℃以上とすると、六角形のモロロジーをもつ結晶となる。その結果か

ら、結晶性の良いN層を得るには、A&Nのパッファ層の成長温度は400～900℃が望ましいことが分る。

尚、上記の実験により、A&Nのパッファ層の結晶構造は、規定形構造の中に、多結晶又は微結晶が存在したウルツァイト構造であるときに、その上に成長するGa_{0.5}N層の結晶性が良くなることが分かった。そして、その多結晶又は微結晶の存在割合は1～90%が良いことや、その大きさは0.1μm以下であることが望ましいことが分かった。このような結晶構造のA&Nのパッファ層の形成は、膜厚や成長温度が上記条件の他、反応ガス流量として15℃のTMAが0.1～1000cc/分、NH₃が100cc～10ℓ/分、H₂が1ℓ～50ℓ/分の範囲で行ったが、いずれもウルツァイト構造が得られた。

次に、発光ダイオードの作成方法について説明する。

次に本装置を用いて、第15図に示す構成に、サファイア基板60上に次のようにして結晶成長

をおこなった。

上記と同様にして、単結晶のサファイア基板60上に、成長温度550℃で、第1ガス管28からH₂を3ℓ/分、NH₃を2ℓ/分、15℃のTMGを500cc/分で1分間供給して350ÅのAℓNのパッファ層61を形成した。次に、1分経過した時にTMGの供給を停止して、サファイア基板60の温度を970℃に保持し、第1ガス管28からH₂を2.5ℓ/分、NH₃を1.5ℓ/分、-15℃のTMGを100cc/分で60分間供給し、膜厚約7μmのN型のGa_{0.5}Nから成るN層62を形成した。そのN層62の形成されたサファイア基板60を気相成長装置から取り出し、N層62の表面にホトレジストを塗布して所定パターンマスクを使って露光した後エッチングを行って所定パターンのホトレジストを得た。次に、このホトレジストをマスクにして膜厚100Å程度のSiO₂膜63をパターン形成した。その後、ホトレジストを除去しSiO₂膜63のみがパターン形成されたサファイア基板60を洗浄後、再度、サセ

プタ20に設置し気相エッチングした。そして、サファイア基板60の温度を970℃に保持し、第1ガス管28からは、H₂を2.5ℓ/分、NH₃を1.5ℓ/分、-15℃のTMGを100cc/分供給し、第2ガス管29からは、30℃のDEZを500cc/分で5分間供給して、I型のGa_{0.5}Nから成るI層64を膜厚1.0μmに形成した。この時、Ga_{0.5}Nの露出している部分は、単結晶のI型のGa_{0.5}Nが成長しI層64が得られるが、SiO₂膜63の上端には多結晶のGa_{0.5}Nから成る導電層65が形成される。その後、反応室20からサファイア基板60を取り出し、I層64と導電層65の上にアルミニウム電極66、67を蒸着し、サファイア基板60を所定の大きさにカッティングして発光ダイオードを形成した。この場合、電極66はI層64の電極となり、電極67は導電層65と極めて薄いSiO₂膜63を介してN層62の電極となる。そして、I層64をN層62に対し正電位とすることにより、接合面から光が発光する。

このようにして得られた発光ダイオードは発光波長485nmで、光度10mcdであった。AℓNパッファ層を単結晶で形成したもの比べて、発光光度において、10倍の改善が見られた。

4. 図面の簡単な説明

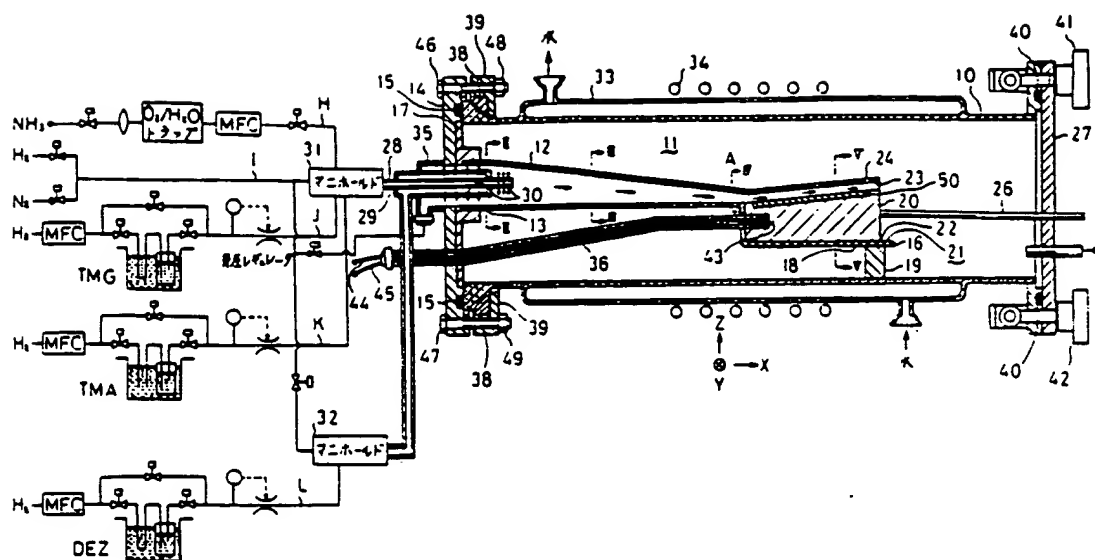
第1図は本発明を実施するのに使用した気相成長装置の構成図、第2図、第3図、第4図、第5図はその装置のライナー管の断面図、第6図は結晶成長される半導体の構成を示した断面図、第7図はAℓNのパッファ層のRHEEDによる結晶構造を示した写真、第8図はAℓNのパッファ層の膜厚を変化させたときのAℓNのパッファ層のRHEEDによる結晶構造を示した写真、第9図はN型Ga_{0.5}N層の成長した半導体の構成を示した断面図、第10図、第11図はAℓNのパッファ層の膜厚を変化させて、そのパッファ層上に成長させたGa_{0.5}N層のRHEEDによる結晶構造を示した写真、及びRHEEDによる結晶構造を示した写真、第12図は成長温度を変化させて成長させたAℓNパッファ層のRHEEDによる結晶構造を示した写真、

第13図、第14図は成長温度を変化させて成長させた各種のAℓNパッファ層上に成長させたGa_{0.5}N層の顕微鏡(SEM)による結晶構造を示した写真、及びRHEEDによる結晶構造を示した写真、第15図は発光ダイオードを作成する場合の結晶構造を示した断面図である。

- 10……石英管 12……ライナー管
- 20……サセプタ 21……試料設置室
- 28……第1ガス管 29……第2ガス管
- 50、60……サファイア基板
- 51、61……AℓNパッファ層
- 52、62……N層 53、63……I層
- 64……導電層 65、66……電極
- H……NH₃の供給系統
- I……キャリアガスの供給系統
- J……TMGの供給系統 K……TMGの供給系統
- L……DEZの供給系統

特許出願人
同

豊田合成株式会社
新技術開発事業部



第1図

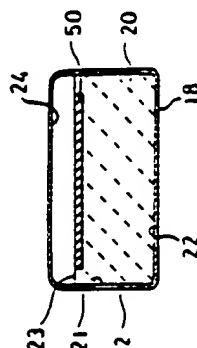
第4図



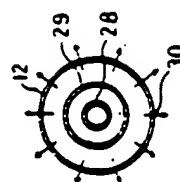
第3図



第5図



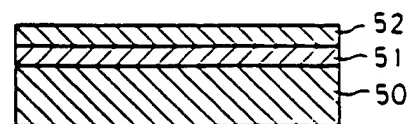
第2図



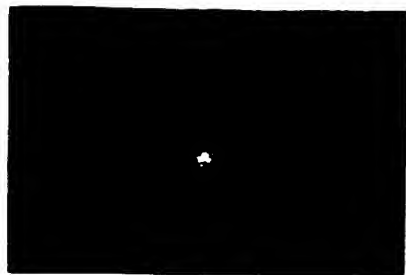
第6図



第9図



第7図



第12図

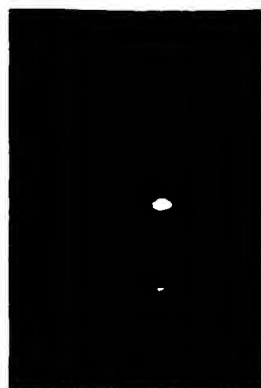


(a). AlNの成長温度 300°C



(b) AlNの成長温度 1000°C

第8図

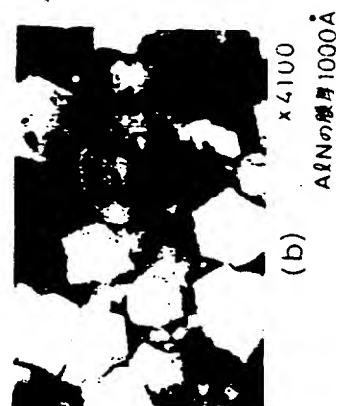
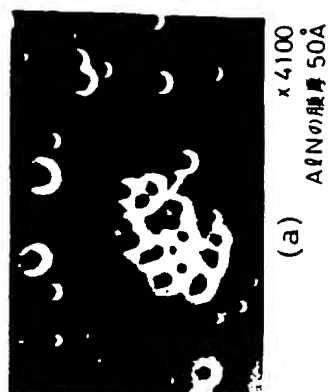


(a) AlNの膜厚 50Å

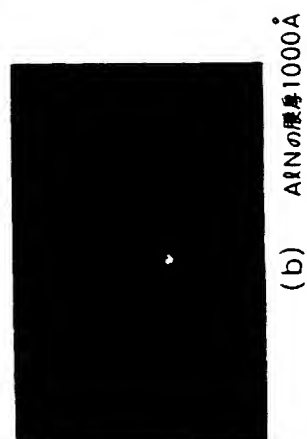
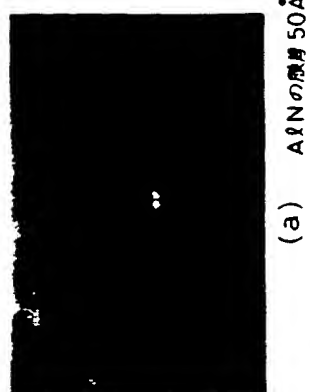


(b) AlNの膜厚 1000Å

第10図



第11図

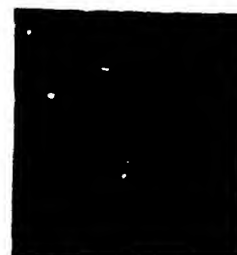


第13図



(a) x3700
AlNの成長温度 350°C

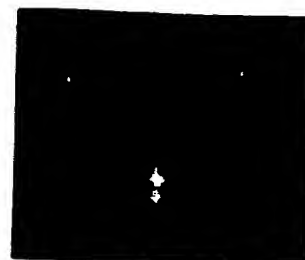
第14図



(a) AlNの成長温度 350°C



(b) x3700
AlNの成長温度 1000°C



(b) AlNの成長温度 1000°C

第15図

